เอกสารประกอบการบรรยาย
วิชา คม333 เคมีอนินทรีย์ 2

สมมาตรของโมเลกุล และการประยุกต์ใช้
(Molecular symmetry and applications)

อาจารย์ ดร. วีรินท์รดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ปีการศึกษา 2/2565

Selected references

1. P.H. Walton, **Beginning Group Theory for Chemistry**, Oxford University Press, 1998.

2. A.M. Lesk, **Introduction to Symmetry and Group Theory for Chemists**, Kluwer Academic Publishers, 2004.

3. P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**, 5th Edition, W. H. Freeman and Company New York, 2010.

4. G.L. Miessler, D.A. Tarr, **Inorganic Chemistry**, 3th Edition, Pearson Prentice Hall, 2004.

5. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, **Inorganic Chemistry**, 2nd Edition, Pearson Prentice Hall, 2005.

6. อภินภัส รุจิวัตร์, สมมาตรโมเลกุลเบื้องต้นสำหรับนักเคมี, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550.

สมมาตรมูลฐาน และ การกระทำสมมาตร (Symmetry elements & Symmetry operations)

Element	Symbol	Operation
แกนหมุนสมมาตร (Proper axis)	C_n	การหมุนรอบแกนหมุน 360/n องศา
ระนาบสมมาตร (Symmetry plane)	σ	การสะท้อนผ่านระนาบ
แกนหมุนสะท้อน (Improper axis)	S_n	1. การหมุนรอบแกนหมุน 360/n องศา 2. แล้วสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน
จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center)	i	ย้ายทุกจุด (x,y,z) ไปยัง (-x,-y,-z)
เอกลักษณ์ (Identity)	E	การไม่กระทำการใดๆ เลย

การหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุล

1. กรุ๊ปพิเศษ
   - Linear: ไม่มี i ($C_{\infty v}$), มี i ($D_{\infty h}$)
   - Tetrahedral (T_d), Octahedral (O_h), Icosahedral (I_h)

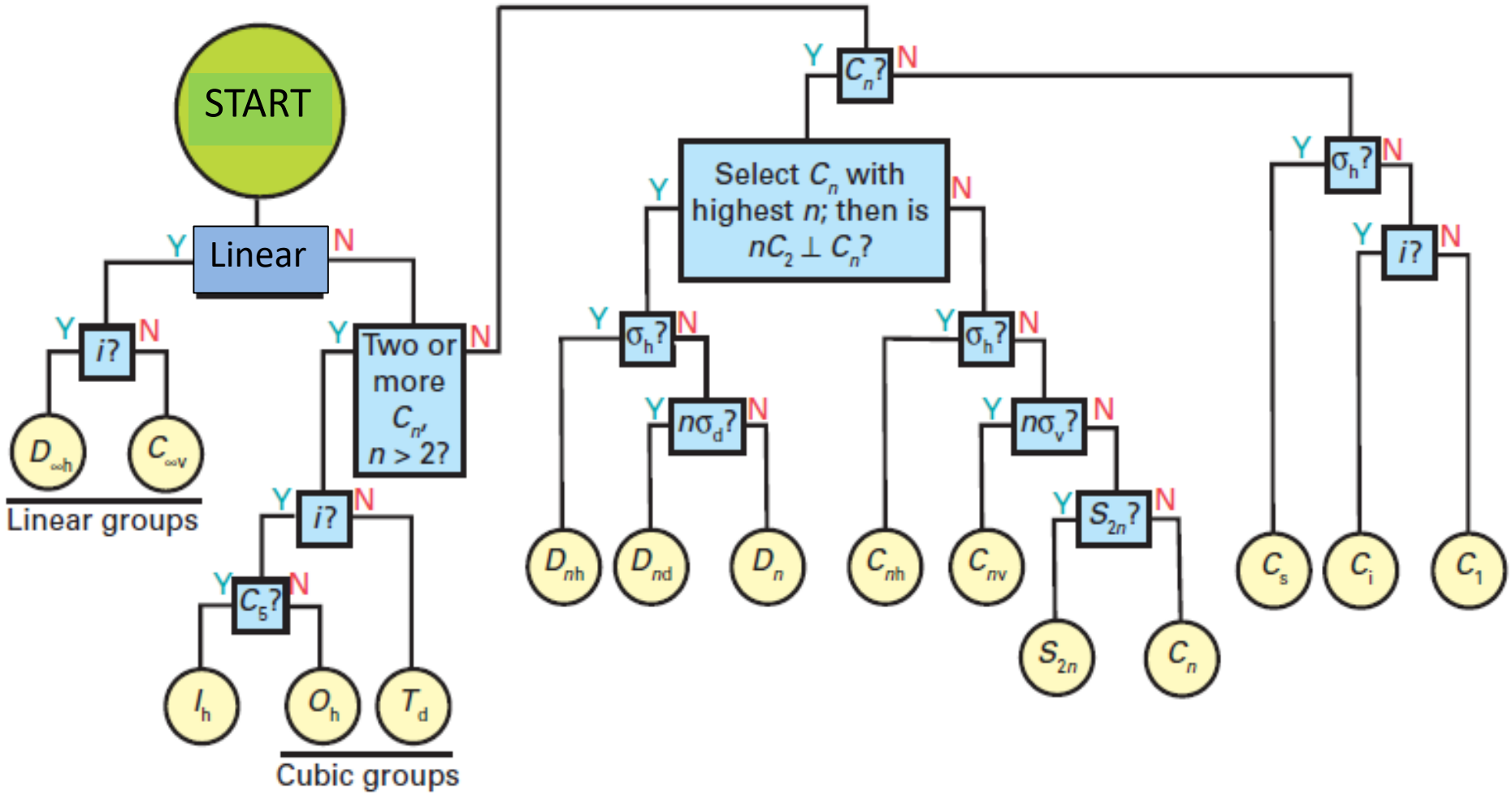
2. ไม่มีทั้งแกน C_n และ S_n
   - E (C_1), σ (C_s), i (C_i)

3. มีเฉพาะ S_n: S_4, S_6,...

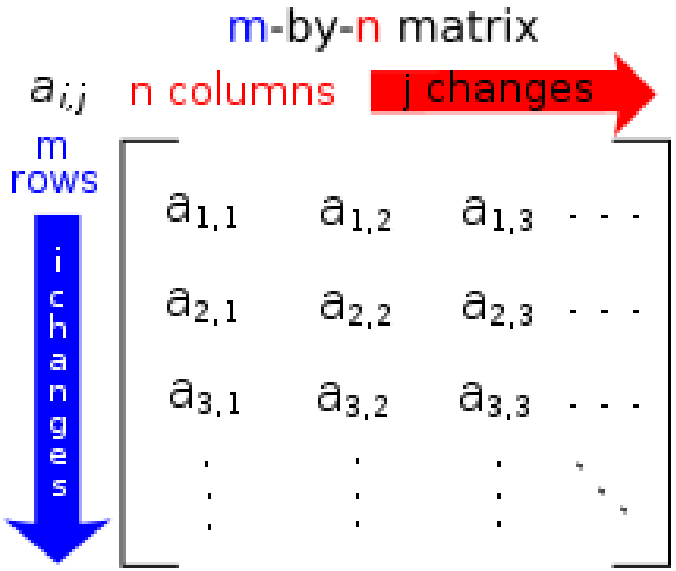
4. มี C_n แต่ไม่มี $nC_2 \perp C_n$
   - ไม่มี σ (C_n)
   - σ_h (C_{nh})
   - $n\sigma_v$ (C_{nv})

5. มี C_n และมี $nC_2 \perp C_n$
   - ไม่มีกลุ่ม σ (D_n)
   - σ_h (D_{nh})
   - $n\sigma_d$ (D_{nd})

การหาพอยท์กรุ๊ปโดยใช้ “Decision tree”



การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร



<u>การคูณ matrix</u>

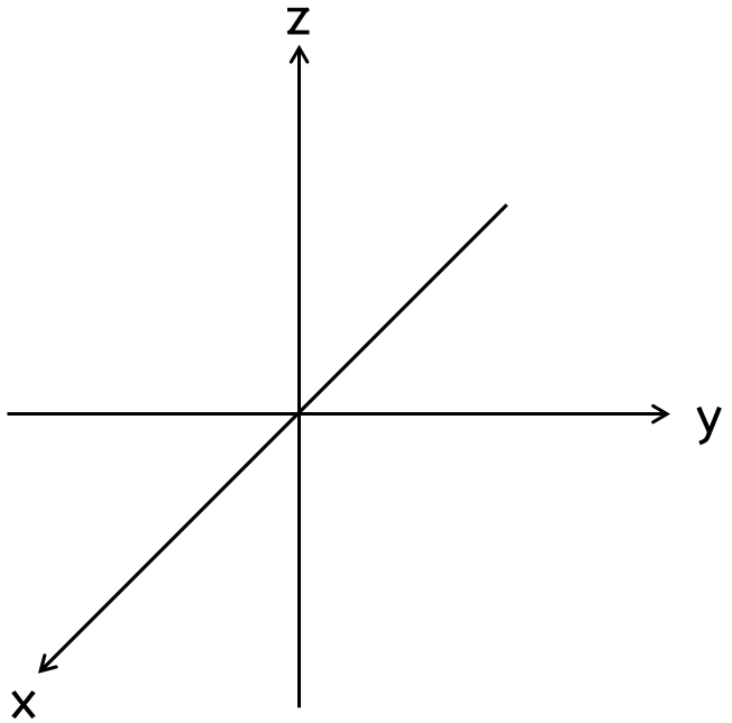
$$C_{ij} = \Sigma A_{ik} \times B_{kj}$$

C_{ij} = product matrix, with i rows and j columns
A_{ik} = initial matrix, with i rows and k columns
B_{kj} = initial matrix, with k rows and j columns

$$\begin{matrix} & k & & j & & & j & & & j \\ i & \begin{bmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 6 \end{bmatrix} & \times & \begin{bmatrix} 7 & 3 \\ 4 & 8 \end{bmatrix} k & = & \begin{bmatrix} (1)(7) + (5)(4) & (1)(3) + (5)(8) \\ (2)(7) + (6)(4) & (2)(3) + (6)(8) \end{bmatrix} i & = & \begin{bmatrix} 27 & 43 \\ 38 & 54 \end{bmatrix} i \end{matrix}$$

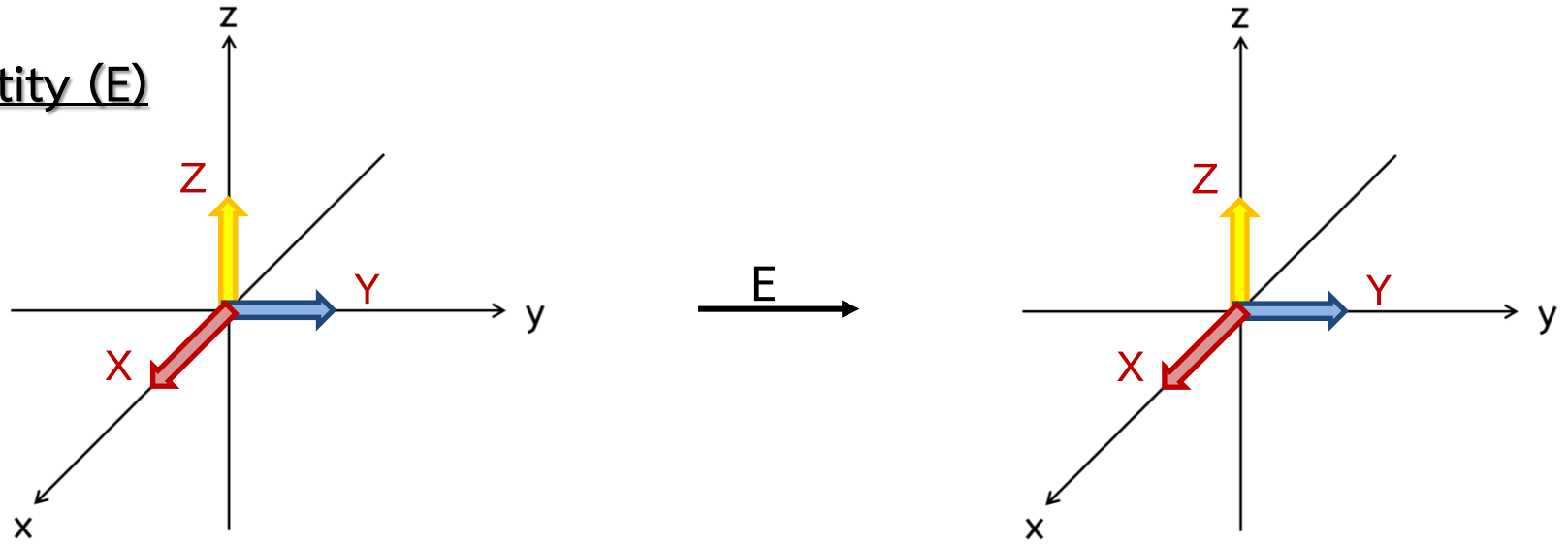
การใช้ matrix อธิบายการกระทำสมมาตรของโมเลกุล

- Identity (E)
- Inversion (i)
- Reflection (σ)
- Rotation (C_n)
- Rotation-Reflection (S_n)



แกนคาร์ทีเซียน (cartesian coordinate)

1) Identity (E)



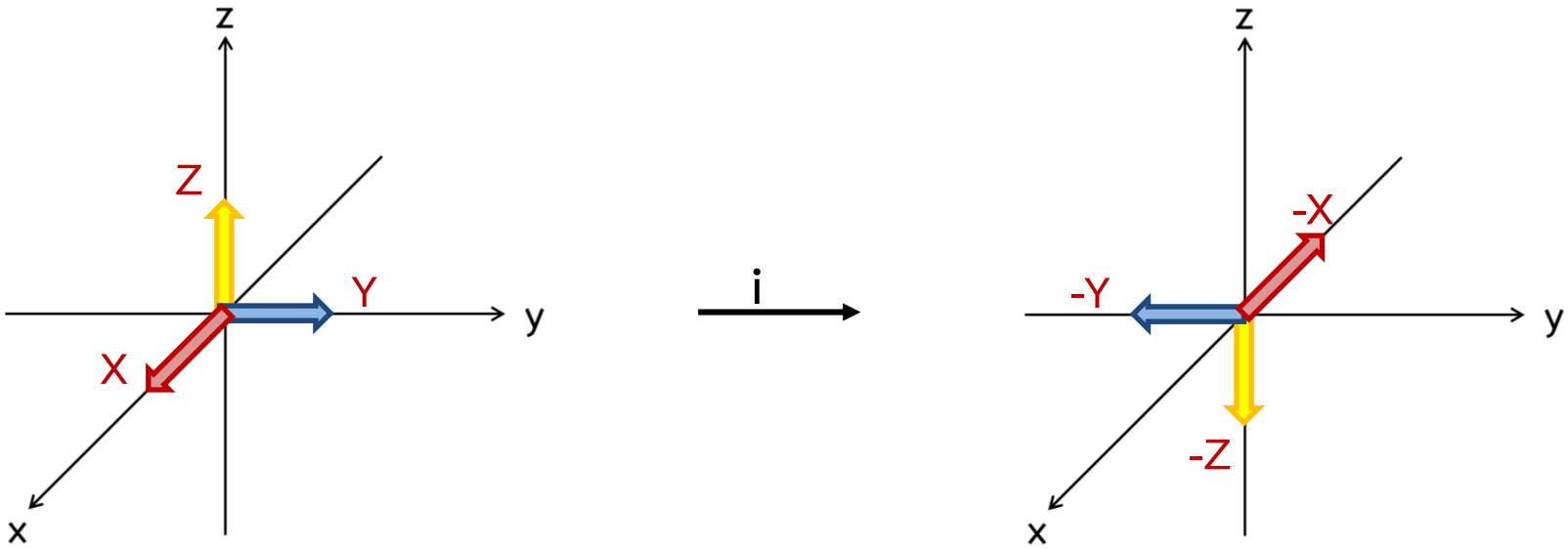
$$\begin{bmatrix} & ??? & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

แคแรคเตอร์ของ matrix (χ) = 3

(ผลบวกของสมาชิกในเส้นทะแยงมุม)

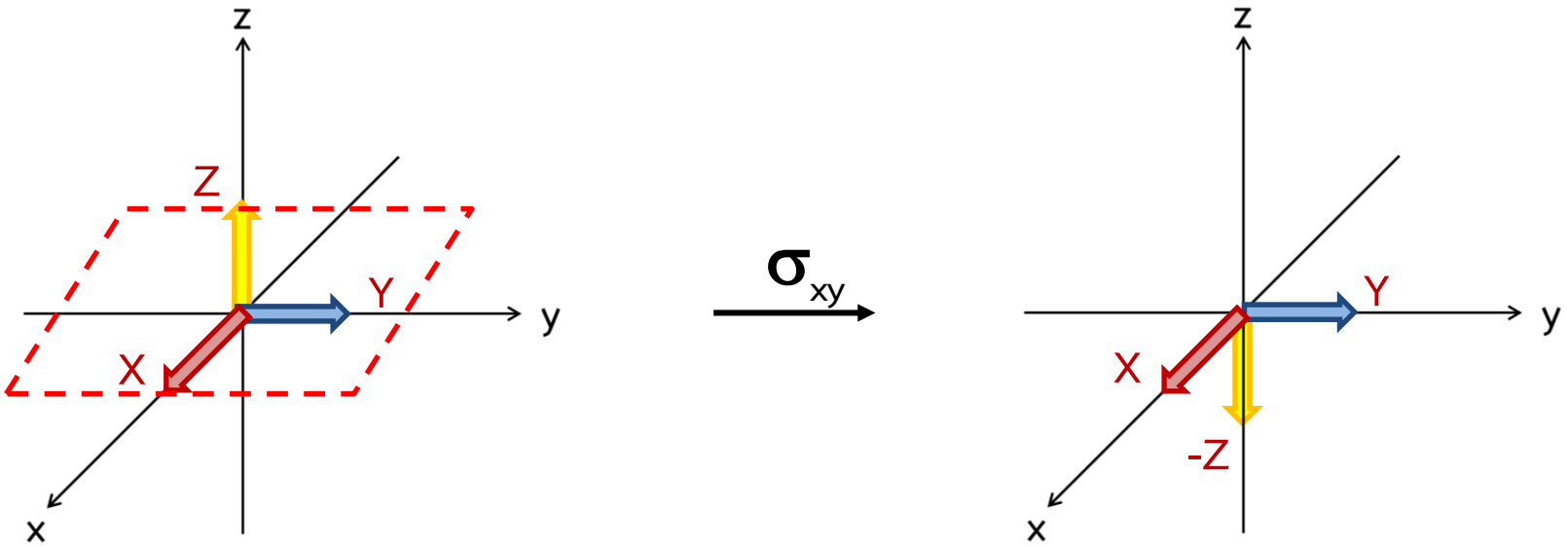
2) Inversion (i)



$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -X \\ -Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

χ (i) = -3

3) Reflection (σ)



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

$$\chi\ (\sigma_{xy}) = 1$$

Matrix ที่ใช้อธิบาย σ_{xy} คือ

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Matrix ของ σ_{xz} $\Rightarrow$

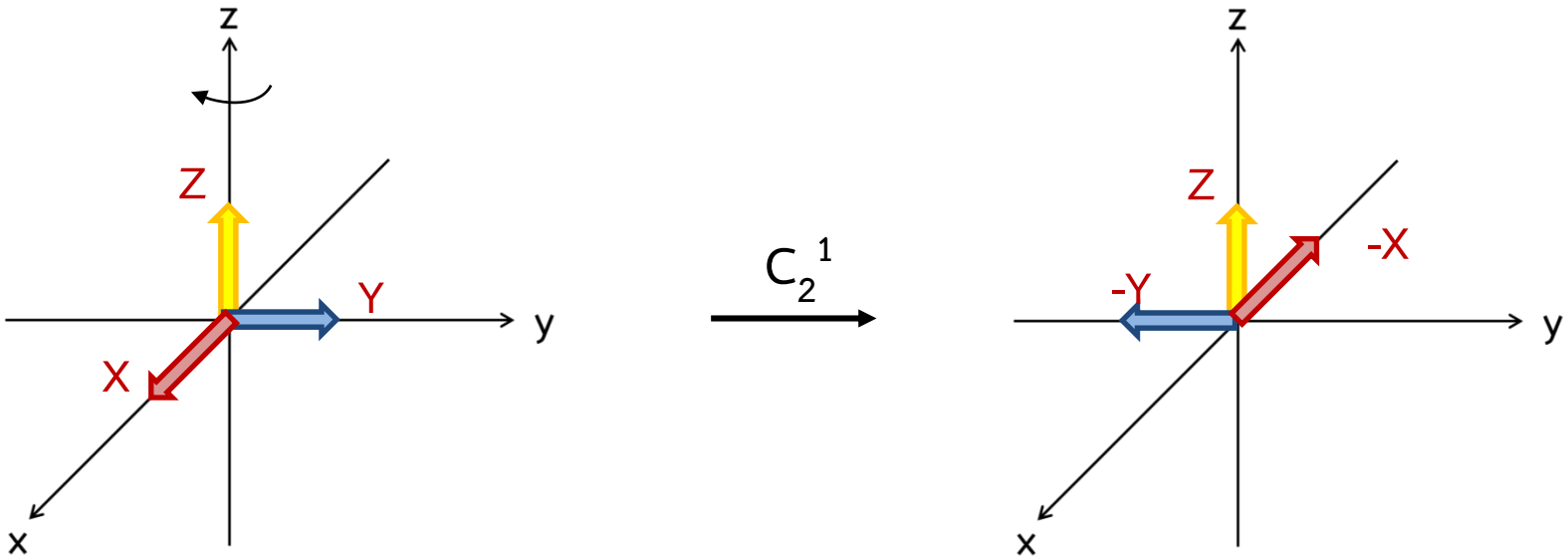
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Matrix ของ σ_{yz} $\Rightarrow$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

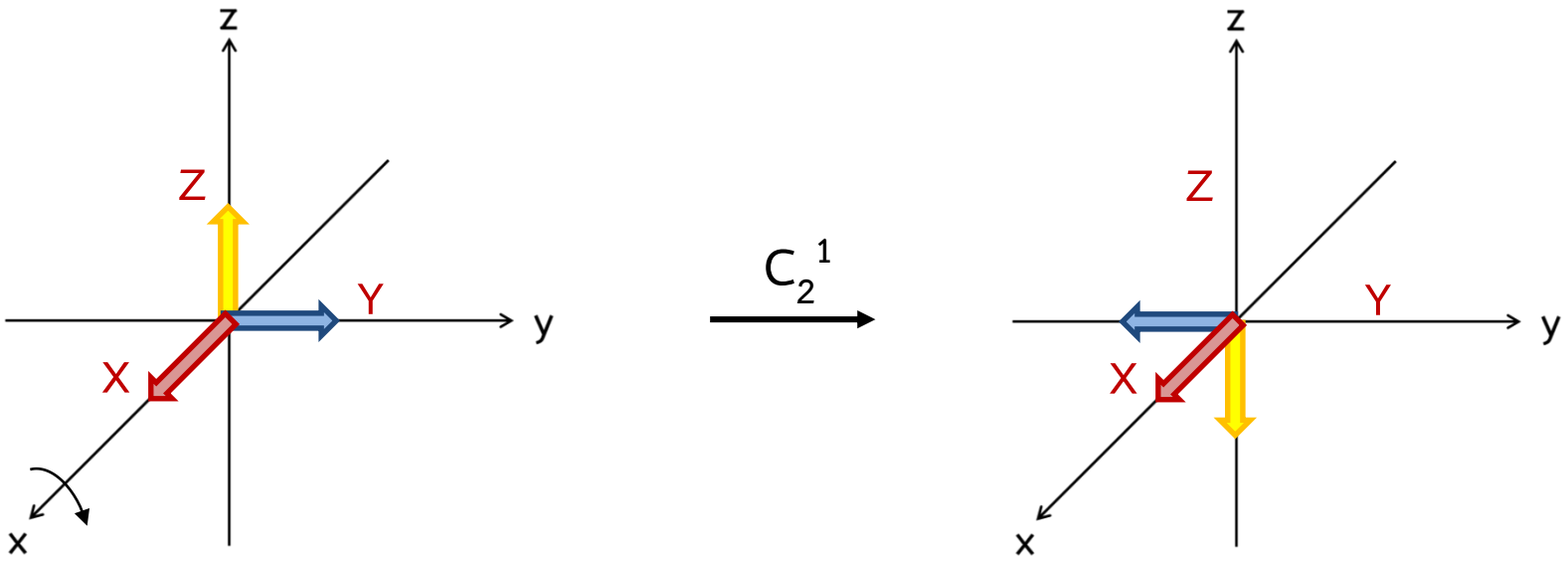
$\chi\ (\sigma) = 1$

4) Rotation (C_n)



$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -X \\ -Y \\ Z \end{bmatrix}$$

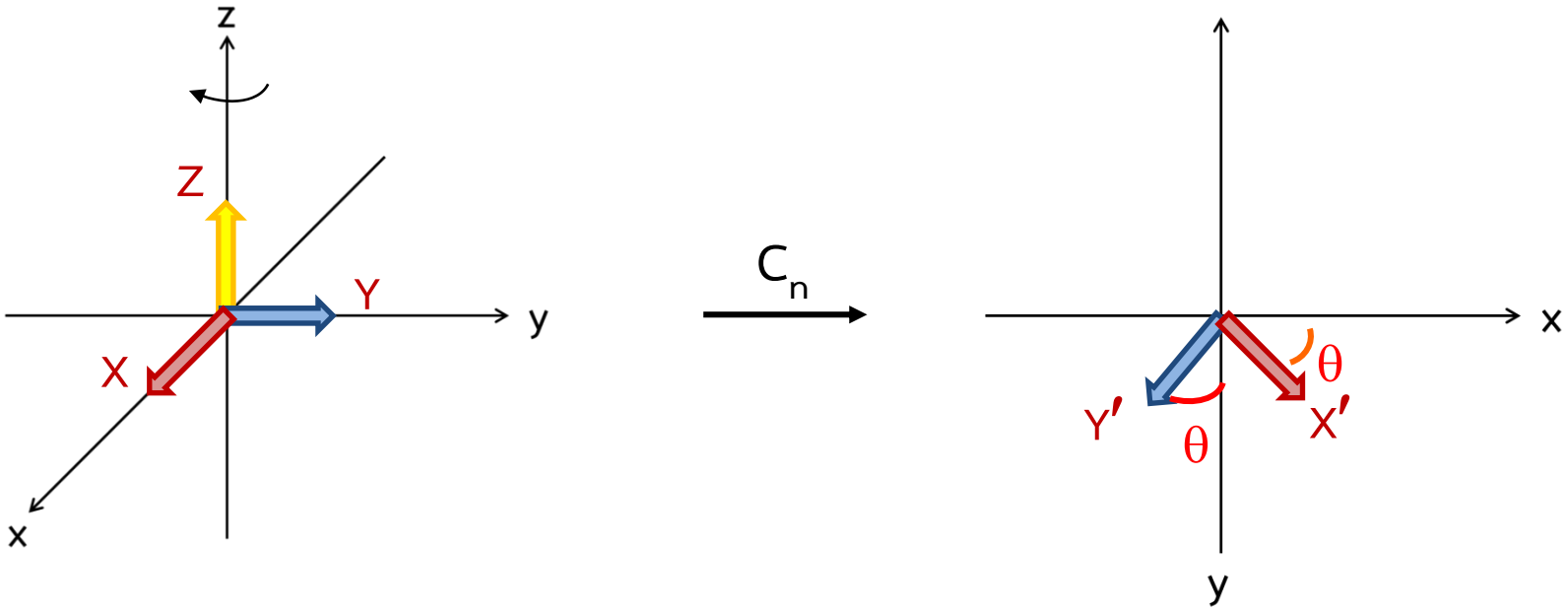
$$\chi\ (C_2) = -1$$

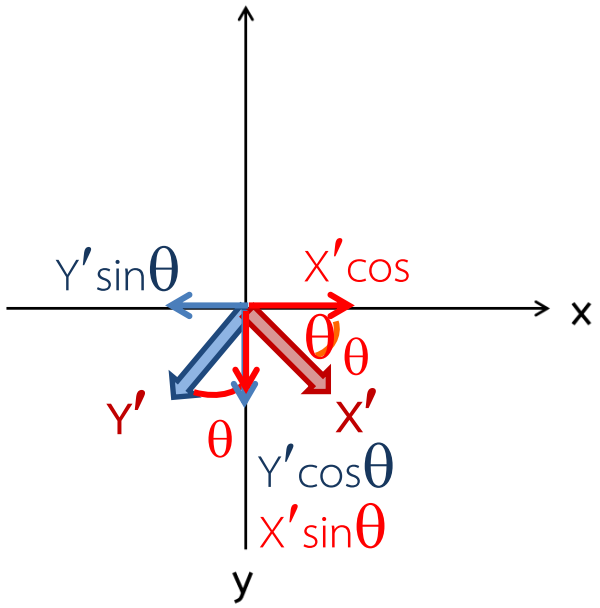


$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ -Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

$$\chi\ (C_2) = -1$$

จงหา matrix ที่เป็นตัวแทนแสดงผลของการหมุนรอบแกนหมุน C_n ในแนวแกน z เป็นมุม θ





$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X'\cos\theta - Y'\sin\theta \\ X'\sin\theta + Y'\cos\theta \\ Z \end{bmatrix}$$

$$\chi\ (C_n) = 1 + 2\cos\theta$$

$$X = X'\cos\theta - Y'\sin\theta$$
$$Y = X'\sin\theta + Y'\cos\theta$$
$$Z = Z$$

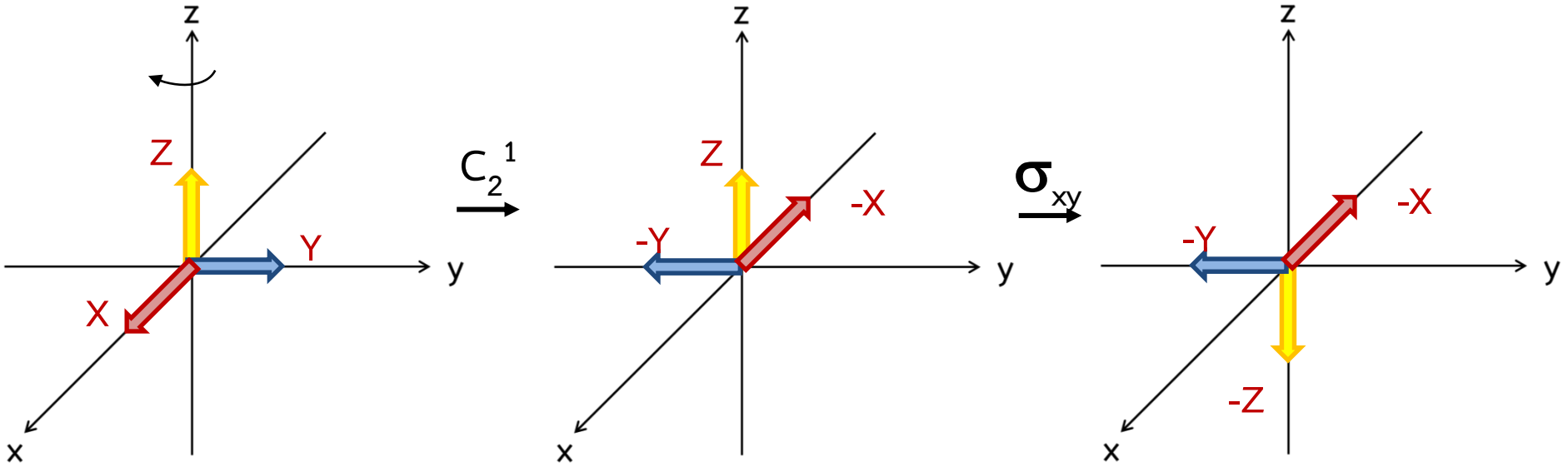
ตัวอย่าง $\theta = 180°$

$$\begin{bmatrix} \cos180 & -\sin180 & 0 \\ \sin180 & \cos180 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\chi\ (C_2) = -1$$

5) Rotation-Reflection (S_n)

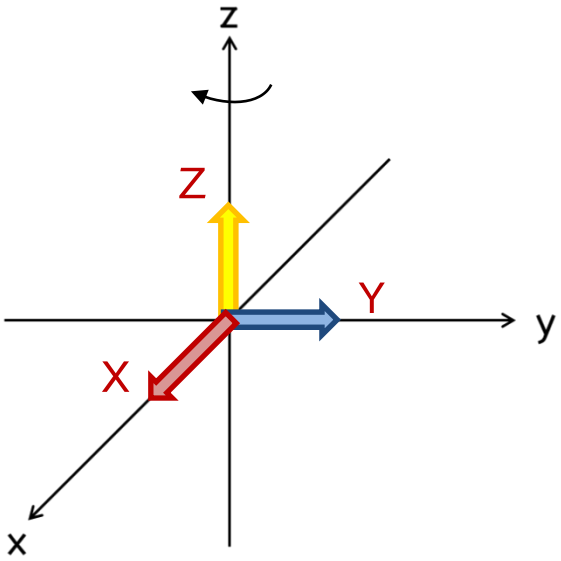
ตัวอย่าง การกระทำ S_2 ตามแกน Z



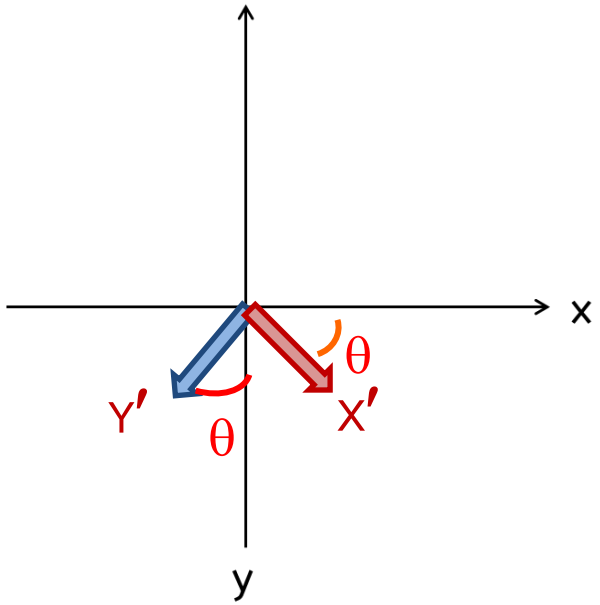
$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$\chi\ (S_2) = -3$

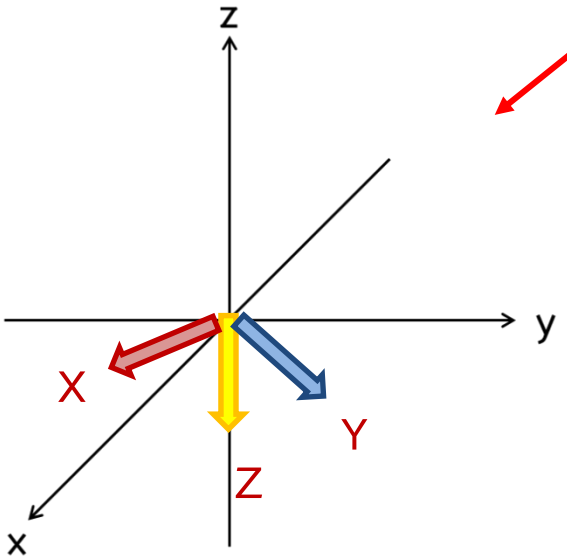
matrix ที่เป็นตัวแทนแสดงผลของ S_n ในแนวแกน z เป็นมุม θ

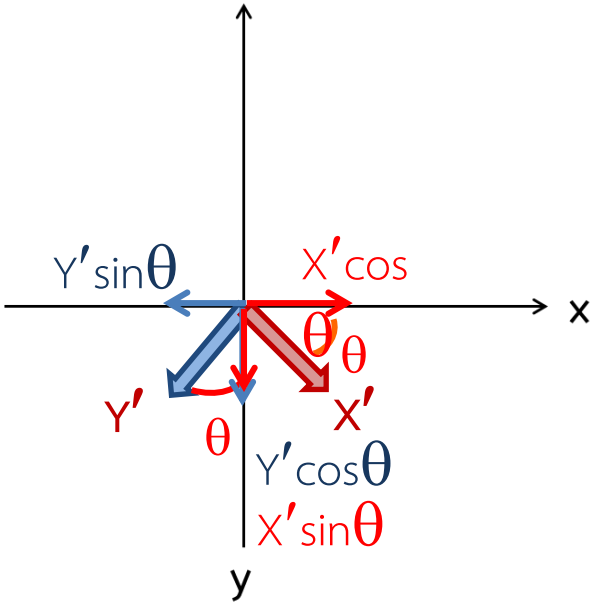


Rotate (z)



Reflect (xy)





$$X = X'\cos\theta - Y'\sin\theta$$
$$Y = X'\sin\theta + Y'\cos\theta$$
$$Z = -Z$$

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X'\cos\theta - Y'\sin\theta \\ X'\sin\theta + Y'\cos\theta \\ -Z \end{bmatrix}$$

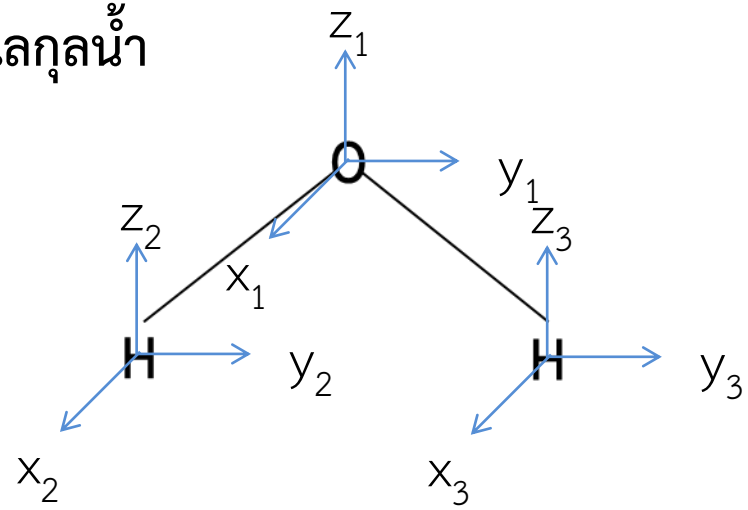
$$\chi\ (C_n) = -1 + 2\cos\theta$$

สรุป: แคแรคเตอร์ของ matrix (χ)

- χ (E) = 3
- χ (i) = -3
- χ (σ) = 1
- χ (C_n) = $1 + 2\cos\theta$
- χ (S_n) = $-1 + 2\cos\theta$

$\theta = 360/n$ °

ตัวอย่าง จงหา matrix เพื่อเป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลน้ำ



E :

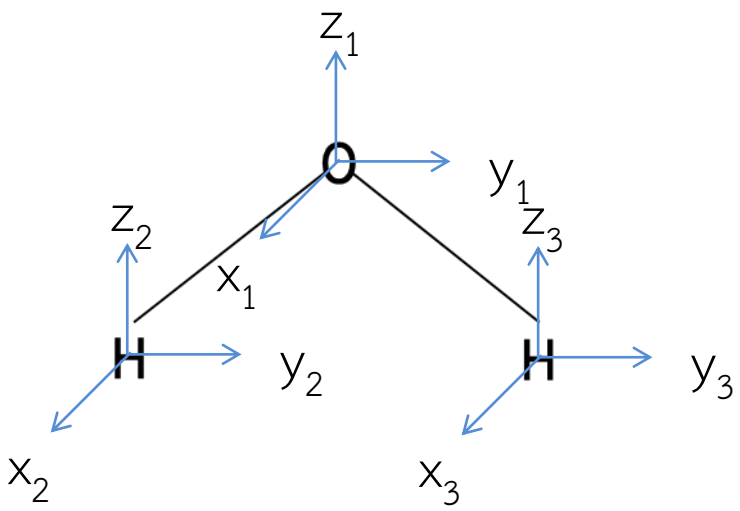
$$\begin{bmatrix} & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

???

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$\chi = 9$

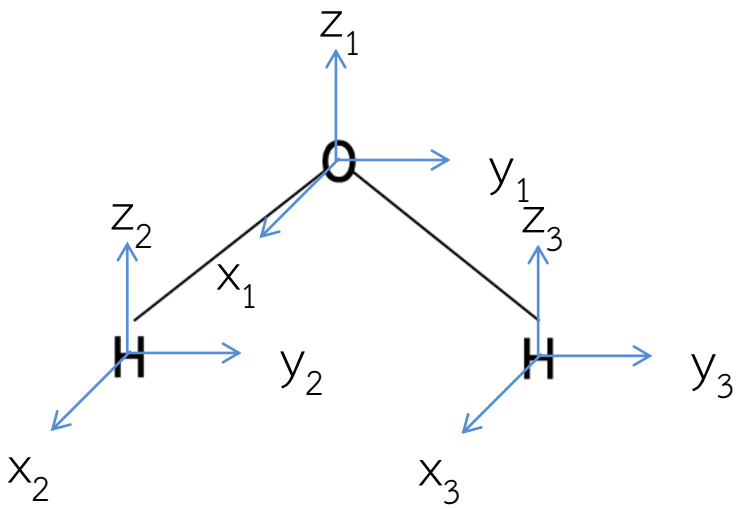
ตัวอย่าง จงหา matrix เพื่อเป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลน้ำ



$C_2^1(z)$:

-1	0	0	0	0	0	0	0	0
0	-1	0	0	0	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	-1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	-1	0
0	0	0	0	0	0	0	0	1
0	0	0	-1	0	0	0	0	0
0	0	0	0	-1	0	0	0	0
0	0	0	0	0	1	0	0	0

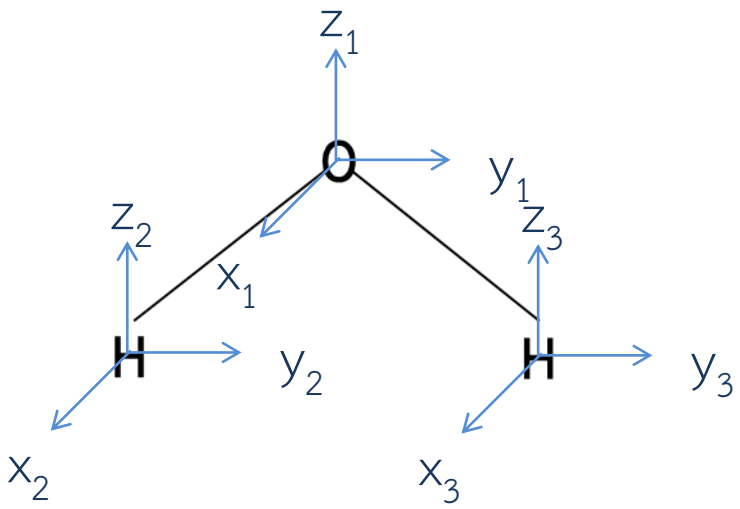
$\chi = -1$



σ_{xz} :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$\chi = 1$

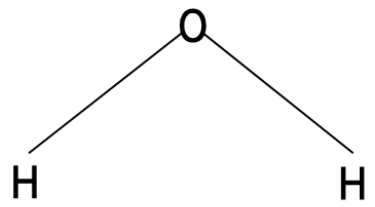


σ_{yz} :

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$\chi = 3$

ตัวอย่าง จงหาตัวแทนชนิดลดทอนได้ที่เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมโมเลกุลของน้ำ (τ_{3N})

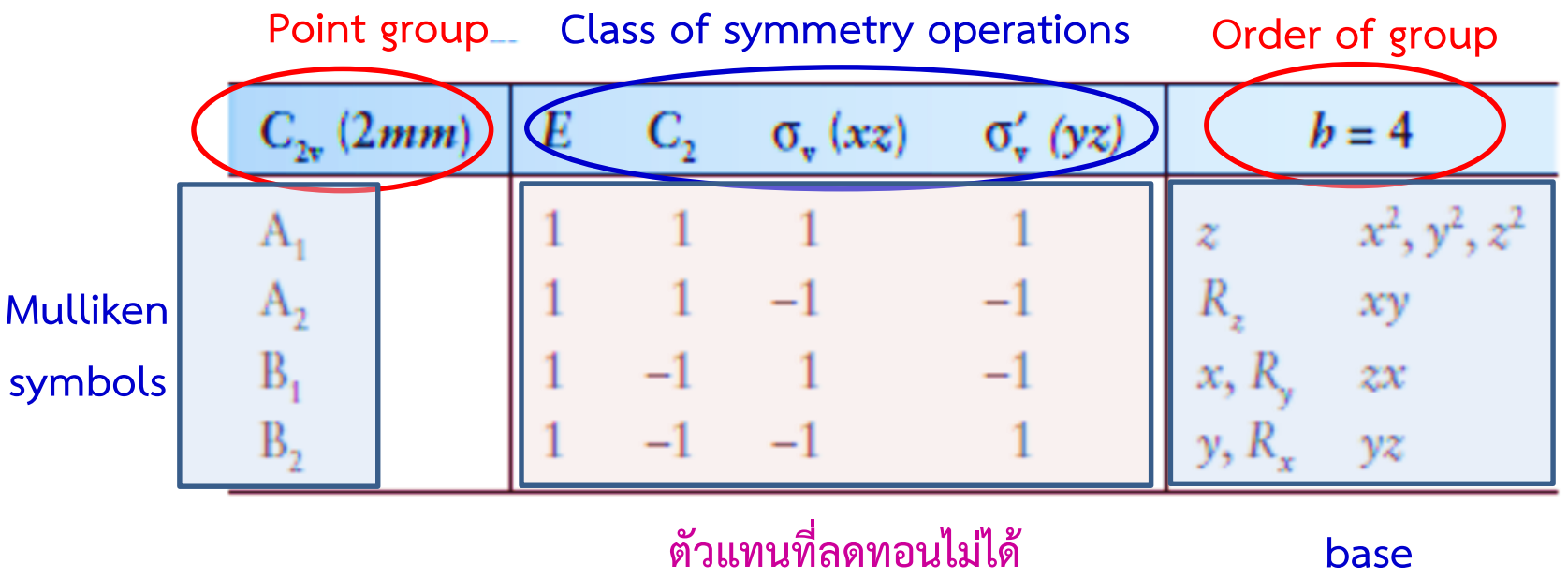


C_{2v} $(2mm)$	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	3	1	1	3
ชนิดของอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	O	O	O	O, 2H
χ / atom	3	−1	1	1
จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง × χ	3 × 3	1 × −1	1 × 1	3 × 1
τ_{3N}	9	−1	1	3

ตัวแทนที่ลดทอนได้ (Reducible representation)

ตารางแคแรคเตอร์ (Character table)



C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

สูตรลดทอน $$f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N$$

f = จำนวนครั้ง

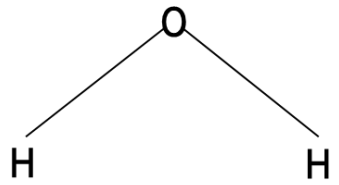
h = order

χ_R = แคแรคเตอร์ชนิดลดทอนได้

χ_I = แคแรคเตอร์ชนิดลดทอนไม่ได้ (ดูจากตาราง)

N = จำนวนการกระทำสมมาตรแต่ละคลาส

ตัวอย่าง จาก τ_{3N} จงลดทอนให้อยู่ในรูปผลบวกของตัวแทนที่ลดทอนไม่ได้ (Irreducible representation)



C_{2v} (2mm)	E	C_2	σ_v (xz)	σ_v' (yz)	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
τ_{3N}	9	−1	1	3

$$f = \frac{1}{h} \Sigma \chi_R \chi_I N$$

$f(A_1) = (1/4)\Sigma(9\times1\times1)+(-1\times1\times1)+(1\times1\times1)+(3\times1\times1) = 1/4(9-1+1+3) = 3$

$f(A_2) = (1/4)\Sigma(9\times1\times1)+(-1\times1\times1)+(1\times-1\times1)+(3\times-1\times1) = 1/4(9-1-1-3) = 1$

$f(B_1) = (1/4)\Sigma(9\times1\times1)+(-1\times-1\times1)+(1\times1\times1)+(3\times-1\times1) = 1/4(9+1+1-3) = 2$

$f(B_2) = (1/4)\Sigma(9\times1\times1)+(-1\times-1\times1)+(1\times-1\times1)+(3\times1\times1) = 1/4(9+1-1+3) = 3$

$$\therefore \tau_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

ตัวอย่าง จงลดทอนตัวแทนสมมาตรที่ลดทอนได้ต่อไปนี้

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
τ_{3N}	5	2	1

C_{3v} $(3m)$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	–1	R_z	
E	2	–1	0	(x, y) (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

จาก $$f = \frac{1}{h} \Sigma \chi_R \chi_I N$$

$f(A_1) = (1/6)\Sigma(5\times1\times1)+(2\times1\times2)+(1\times1\times3) = 1/6(5+4+3) = 2$

$f(A_2) = (1/6)\Sigma(5\times1\times1)+(2\times1\times2)+(1\times-1\times3) = 1/6(5+4-3) = 1$

$f(E) = (1/6)\Sigma(5\times2\times1)+(2\times-1\times2)+(1\times0\times3) = 1/6(10-4+0) = 1$

$$\therefore \tau_{3N} = 2A_1 + A_2 + E$$

สมมาตรโมเลกุลกับการสั่นของโมเลกุล ⇒ IR / Raman

การกระจัดของโมเลกุล
(molecular displacement)

- การสั่น (vibration)
- การเลื่อนที่ (translation)
- การหมุน (rotation)

โมเลกุลที่ประกอบด้วย N อะตอม ⇒ Degree of freedom = 3N

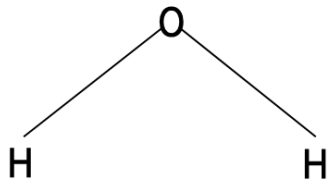
$$\tau_{3N} = \tau_{vibration} + \tau_{translation} + \tau_{rotation}$$

$$\tau_{vibration} = \tau_{3N} - \tau_{translation} - \tau_{rotation}$$

Degree of freedom สำหรับการสั่นของโมเลกุล = 3N – 6 *(non-linear molecule)*

= 3N – 5 *(linear molecule)*

ตัวอย่าง จงหา $\tau_{vibration}$ ของน้ำ $\Rightarrow C_{2v} \rightarrow \tau_{3N} \rightarrow \tau_{translation} \rightarrow \tau_{rotation} \rightarrow \tau_{vibration}$



C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	3	1	1	3
ชนิดของอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	O	O	O	O, 2H
χ / atom	3	−1	1	1
จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง × χ	3 × 3	1 × −1	1 × 1	3 × 1
τ_{3N}	9	−1	1	3

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
τ_{3N}	9	−1	1	3

C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

$$f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N$$

$f(A_1) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times1\times1)+(1\times1\times1)+(3\times1\times1) = 1/4(9-1+1+3) = 3$

$f(A_2) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times1\times1)+(1\times-1\times1)+(3\times-1\times1) = 1/4(9-1-1-3) = 1$

$f(B_1) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times-1\times1)+(1\times1\times1)+(3\times-1\times1) = 1/4(9+1+1-3) = 2$

$f(B_2) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times-1\times1)+(1\times-1\times1)+(3\times1\times1) = 1/4(9+1-1+3) = 3$

$\tau_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$ *(degree of freedom = 9)*

$\tau_{translation} = A_1 + B_1 + B_2$ *(degree of freedom = 3)*

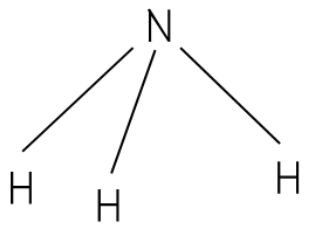
$\tau_{rotation} = A_2 + B_1 + B_2$ *(degree of freedom = 3)*

$\therefore \quad \tau_{vibration} = [3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2] - [A_1 + B_1 + B_2] - [A_2 + B_1 + B_2]$

$= 2A_1 + B_2$ *(degree of freedom = 3)*

ตัวอย่าง จงหา $\tau_{vibration}$ ของแอมโมเนีย

$NH_3 \Rightarrow$ Point group: C_{3v}



$C_{3v}(3m)$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	4	1	2
ชนิดของอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	N,3H	N	N,H
χ / atom	3	0	1
τ_{3N}	12	0	2

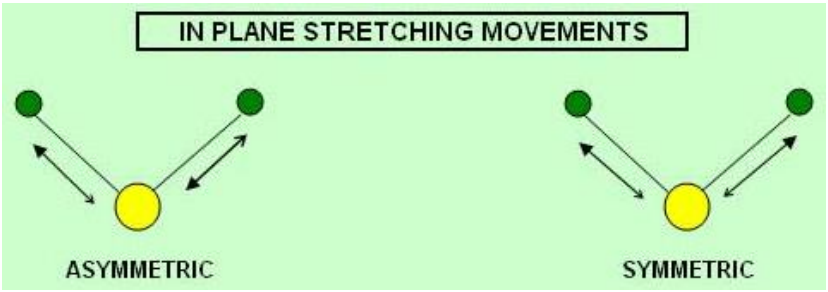
ตัวอย่าง จงหา $\tau_{vibration}$ ของแอมโมเนีย (ต่อ)

ตัวอย่าง จงหา $\tau_{vibration}$ ของ (1) XeF_4 และ (2) CH_4

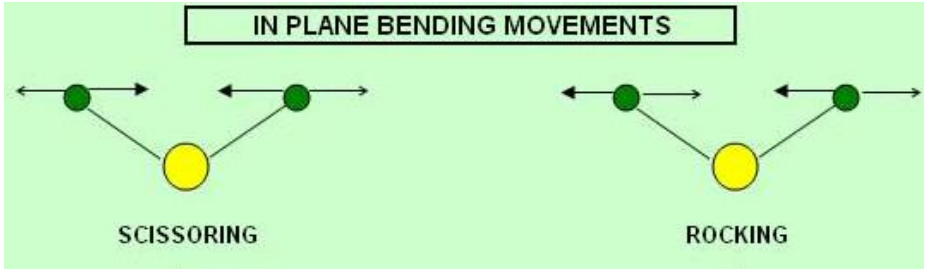
การสั่นแบบต่างๆ ในโมเลกุล

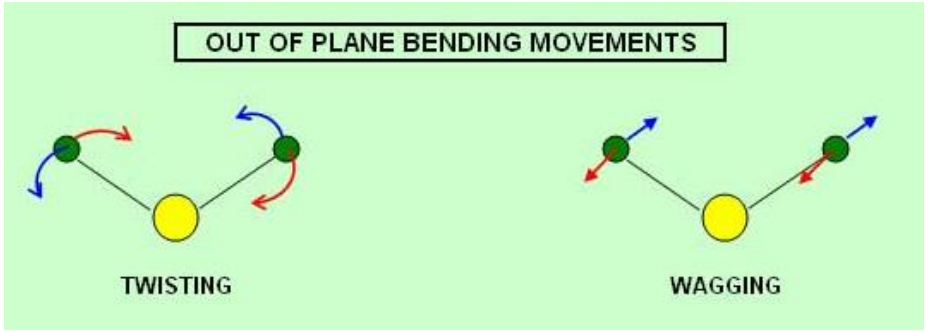
แบบการสั่นของโมเลกุล
(mode of molecular vibration)

การสั่นแบบยืดหด (stretching)



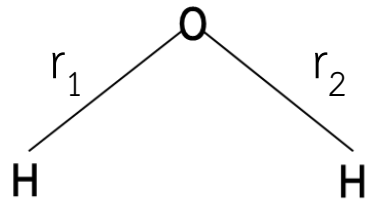
การสั่นแบบโก่งงอ (bending)





$$\tau_{vibration} = \tau_{stretching} + \tau_{bending}$$

ตัวอย่าง พิจารณาพันธะ O—H เพื่อหา $\tau_{stretching}$ ของน้ำ



C_{2v} (2mm)	E	C_2	σ_v (xz)	σ_v' (yz)	h = 4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
จำนวนพันธะที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	2	0	0	2
χ / bond	1	1	1	1
τ_{O-H}	2 × 1	0 × 1	0 × 1	2 × 1
	2	0	0	2

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
τ_{O-H}	2	0	0	2

C_{2v} $(2mm)$	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

ลดทอนจากสูตร จาก $f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N$

$f(A_1) = (1/4)\sum(2\times1\times1)+(0\times1\times1)+(0\times1\times1)+(2\times1\times1) = 1/4(2+0+0+2) = 1$

$f(A_2) = (1/4)\sum(2\times1\times1)+(0\times1\times1)+(0\times-1\times1)+(2\times1\times-1) = 1/4(2+0+0-2) = 0$

$f(B_1) = (1/4)\sum(2\times1\times1)+(0\times-1\times1)+(0\times1\times1)+(2\times-1\times1) = 1/4(2+0+0-2) = 0$

$f(B_2) = (1/4)\sum(2\times1\times1)+(0\times-1\times1)+(0\times-1\times1)+(2\times1\times1) = 1/4(2+0+0+2) = 1$

$\therefore \tau_{O-H} = A_1 + B_2 \Rightarrow \tau_{stretching}$

เนื่องจาก $\tau_{vibration} = 2A_1 + B_2$

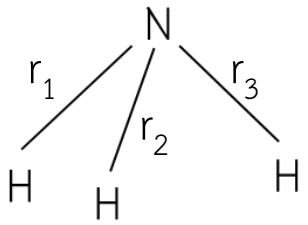
และ $\tau_{vibration} = \tau_{stretching} + \tau_{bending}$

$\therefore \tau_{bending} = \tau_{vibration} - \tau_{stretching}$

$= [2A_1 + B_2] - [A_1 + B_2]$

$= A_1$

ตัวอย่าง จงหา $\tau_{bending}$ ของแอมโมเนีย ($\tau_{vibration} = 2A_1 + 2E$)



$C_{3v}(3m)$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
จำนวนพันธะที่ไม่เคลื่อนที่	3	0	1
χ / bond	1	1	1
τ_{N-H}	3	0	1

ลดทอนจากสูตร $f = \frac{1}{h} \sum \chi_R \chi_I N \Rightarrow \tau_{stretching} = A_1 + E$

เนื่องจาก $\tau_{vibration} = 2A_1 + 2E$

$\therefore \tau_{bending} = [2A_1 + 2E] - [A_1 + E] = A_1 + E$

กฎการเลือกของสเปคโทสโกปีของการสั่น $\Rightarrow$ IR / Raman

$$\int \psi_i T \psi_f d\tau \neq 0$$

เมื่อ ψ_i ฟังก์ชันคลื่นของสภาวะพื้น

T ทรานซิชันโมเมนโอเปอร์เรเตอร์

ψ_f ฟังก์ชันคลื่นของสภาวะกระตุ้น

$d\tau$ การอินทิเกรตทั่วทั้งระบบ

IR $\Rightarrow$ $\int \psi_i \mu \psi_f d\tau \neq 0$ เมื่อ μ = Dipole moment

Raman $\Rightarrow$ $\int \psi_i \mu \psi_f d\tau \neq 0$ เมื่อ μ = Polarizability tensor

Infrared spectroscopy พิจารณาการสั่นในโมเลกุลน้ำ มี 3 แบบ คือ $2A_1$ และ B_2

C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

$\therefore$ สภาวะการสั่นของน้ำมี 3 สภาวะ คือ A_1 A_1 และ B_2

สภาวะพื้นของการสั่น คือ $A_1 \Rightarrow \psi_i$

สภาวะกระตุ้น ψ_f คือ A_1 A_1 และ B_2

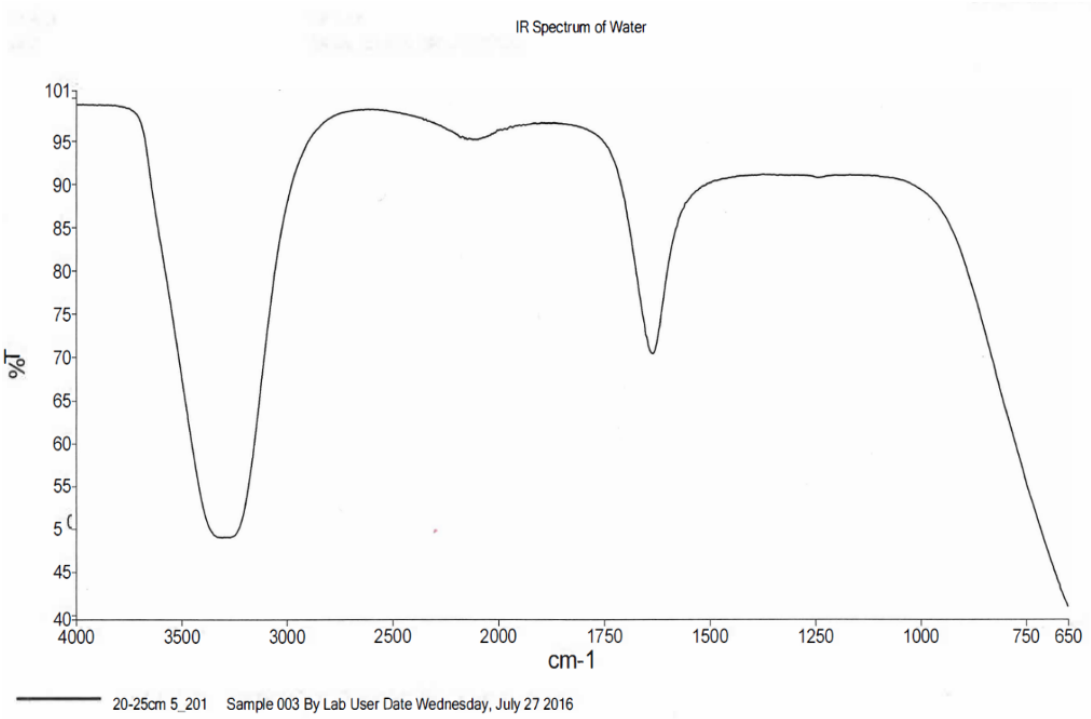
μ มีสมมาตรเหมือนกับการเลื่อนที่ตามแนวแกน x, y และ z $\Rightarrow$ B_1 B_2 และ A_1

$$\therefore \int A_1 \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} A_1 \, d\tau \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} A_1 \times B_1 \times A_1 &= B_1 \\ A_1 \times B_2 \times A_1 &= B_2 \\ A_1 \times A_1 \times A_1 &= A_1 \end{aligned}$$

$\therefore B_1 \leftarrow A_1$ IR active

$$\therefore \quad \int A_1 \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} B_2 \, d\tau \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} A_1 \times B_1 \times B_2 &= A_2 \\ A_1 \times B_2 \times B_2 &= A_1 \\ A_1 \times A_1 \times B_2 &= B_2 \end{aligned}$$

$\therefore B_2 \leftarrow A_1$ IR active



https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/top-ir-spectrum-water-bottom-ir-spectrum-ethanol-compare-contrast-ir-spectrum-ethanol-ir-s-q30666411

Raman spectroscopy การสั่นในโมเลกุลน้ำทั้ง 3 แบบ คือ $2A_1$ และ B_2

C_{2v} $(2mm)$	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

$\therefore$ สภาวะการสั่นของน้ำ 3 สภาวะ คือ A_1 A_1 และ B_2

สภาวะพื้นของการสั่น คือ $A_1 \Rightarrow \psi_i$

สภาวะกระตุ้น ψ_f คือ A_1 A_1 และ B_2

การทรานซิชันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง Polarization มีสมมาตรเหมือนกับ x^2 y^2 z^2 xy xz และ yz

$$\therefore \int A_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} A_1 \, d\tau \Rightarrow$$

$A_1 \times A_1 \times A_1 = A_1$

$A_1 \times A_2 \times A_1 = A_2$

$A_1 \times B_1 \times A_1 = B_1$

$A_1 \times B_2 \times A_1 = B_2$

$\therefore A_1 \leftarrow A_1$

Raman active

$$\therefore \int A_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} B_2 \, d\tau \Rightarrow$$

$$A_1 \times A_1 \times B_2 = B_2$$

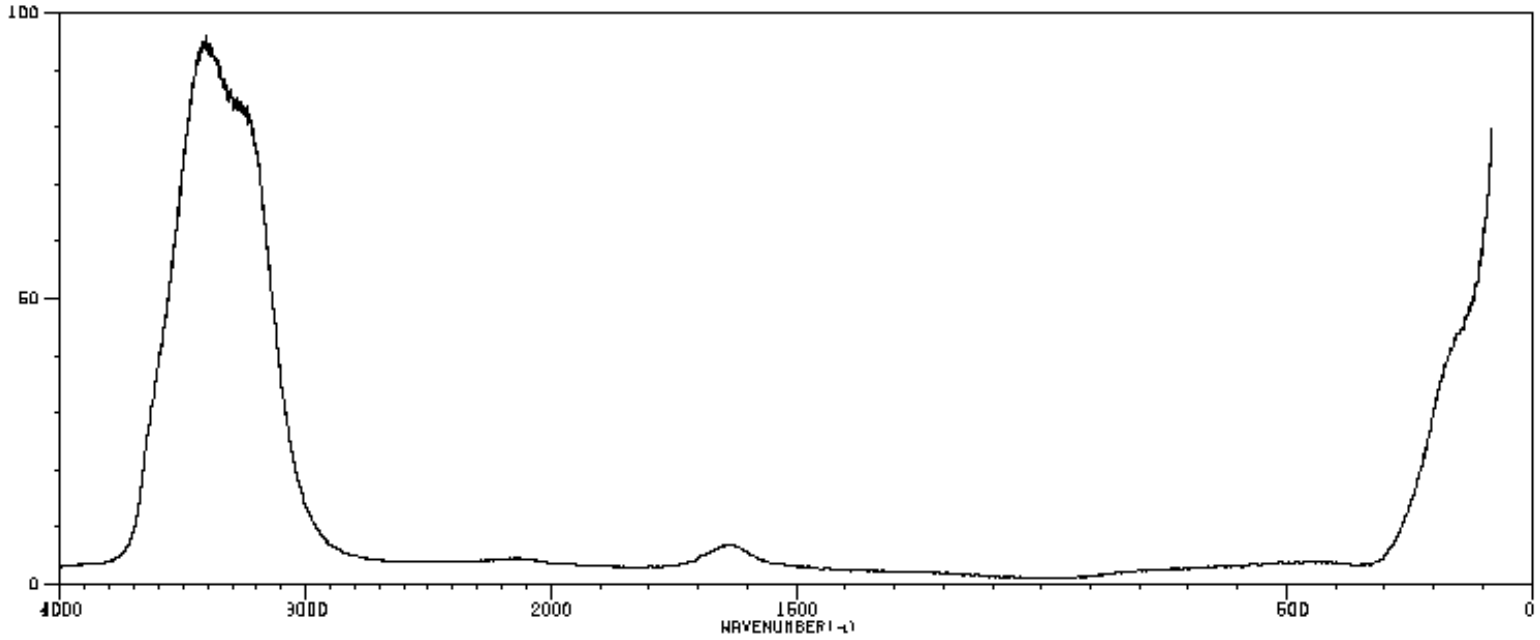
$$A_1 \times A_2 \times B_2 = B_1$$

$$A_1 \times B_1 \times B_2 = A_2$$

$$A_1 \times B_2 \times B_2 = A_1$$

$\therefore B_2 \leftarrow A_1$

Raman active



https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_7732-18-5_Raman.htm

ตัวอย่าง จงทำนาย IR และ Raman spectrum ของไอออนซัลเฟต (SO_4^{2-})